

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-175030

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 11-361045

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 20.12.1999

(72)Inventor : YAMADA HIROYUKI
YAMAZAKI HIROSHI
SHIRASE AKIZO
KOUNO MASANORI**(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR PRODUCING SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner having improved anti-offsetting property to a heating member, excellent in fixability and capable of forming a stable image over a long period of time and a method for producing the toner.

SOLUTION: In the electrostatic charge image developing toner obtained by subjecting at least resin particles and releasing agent particles to salting-out/ fusion, the resin comprises a low molecular weight component having a peak or a shoulder in the range of 1,500-20,000 in the molecular weight distribution of the resin measured by GPC and a high molecular weight component having a peak or a shoulder in the range of 50,000-500,000, the acid value of the resin is 5-50 mgKOH/g and the acid value of the releasing agent is 5-50 mgKOH/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-175030
(P2001-175030A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(61) IntCl ⁷ G 0 3 G 9/08 3 6 5	識別記号 F I G 0 3 G 9/08 3 6 5	テ-ィ-ィ*(参考) 3 6 5 2 H 0 0 5 3 2 1 3 2 5 3 8 1
(21) 出願番号 特願平11-361045	(71) 出願人 000001270 ユニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全16頁)
(22) 出願日 平成11年12月20日 (1999.12.20)	(72) 発明者 山田 裕之 東京都八王子市石川町2370番地ユニカ株式会社内 (72) 発明者 山崎 弘 東京都八王子市石川町2370番地ユニカ株式会社内 (72) 発明者 白勢 明三 東京都八王子市石川町2370番地ユニカ株式会社内	
最終頁に続く		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 静電荷像現像用トナーに於いて、加熱部材に対する耐オフセット性を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成出来るトナー及びその製造方法の提供。

【解決手段】 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなり、且つ樹脂の酸価が5~500mg KOH/gであり、さらに離型剤の酸価が5~500mg KOH/gであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなり、且つ樹脂の酸価が5~500mg KOH/gであり、さらに離型剤の酸価が5~500mg KOH/gであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒子と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且ついずれかの樹脂粒子の酸価が5~500mg KOH/gであり、さらに酸価が5~500mg KOH/gである離型剤粒子を塩析/融着させて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなり、且つ樹脂の酸価(AVR)と離型剤の酸価(AVW)が下記式1を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(式1) $5 \leq AVW / AVR \leq 1$

【請求項4】 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒子と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且つ、下記式1を満足する樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析/融着させて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなり、且つ、該低分子量成分又は高分子量成分から選ばれる少なくとも1成分中に酸成分を有しており、いずれかの成分の酸価が5~500mg KOH/gである

(2)

2

ことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒子と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且つ、該低分子量成分からなる樹脂粒子及び/又は高分子成分からなる樹脂粒子中に酸成分を有しており、いずれかの成分の酸価が5~500mg KOH/gである樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析/融着させて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比をLCとし、該高分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比をHCとするとき、下記式2に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(式2) $2.0 \leq LC / HC \leq 0.1$

【請求項8】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成する低分子量成分からなる樹脂粒子と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成する高分子量成分からなる樹脂粒子と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成する低分子量成分と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量

(3)

体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする高分子量成分であり、且つ、該低分子量成分を構成する単量体の構成比と該高分子量成分を構成する単量体の構成比が下記式3、4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

- (式3) $1.5 \leq \text{LA} / \text{HA} \leq 0.5$
(式4) $1.5 \leq \text{LB} / \text{HB} \leq 0.5$
(式5) $1.5 \leq \text{LC} / \text{HC} \leq 0.5$

式3中のLAは低分子量成分を構成するスチレン系単量体のモル比を、HAは高分子量成分を構成するスチレン系単量体のモル比を示す。式4中のLBは低分子量成分を構成する(メタ)アクリル酸エステル単量体のモル比を、HBは高分子量成分を構成する(メタ)アクリル酸エステル単量体のモル比を示す。式5中のLCは低分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比を、HCは高分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比を示す。

【請求項10】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分の樹脂粒子と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体とを有する高分子量成分を構成成分とする高分子量成分の樹脂粒子であり、且つ、前記式3、4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は静電荷像現像用トナー(以下、単にトナーとも言う)及びその製造方法に関する、更に詳しくは電子写真法、静電印刷法、静電記録法等の画像形成方法における静電潜像を顕像化するための静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、市場から高画質化の要請が高まり、高画質化に有利な小粒径でシヤーマナ粒度分布をもったトナーを低コストで製造することが要求されてきている。

【0003】従来のトナーは、粉砕法により製造されてきたが小粒径でシヤーマナ粒度分布をもったトナーを低コストで製造することは困難であった。

【0004】近年、小粒径でシヤーマナ粒度分布をもったトナーを低コストで製造可能なことから、静電重合法、分散重合法、乳化重合型重合法等を用いた重合トナ

4

ーの製造方法が盛んに提案されている(例えば、乳化会合型重合法によるトナーの製造方法としては、特開昭63-186253号公報、特開平6-329947号公報、特開平9-96919号公報等に記載されている)。

【0005】中でも乳化重合粒子を使用し、少なくとも重合粒子及び着色剤粒子で凝集体を形成した後に融着させてトナーを製造する乳化会合型重合トナーは、その製造方法の特性上、非球形の小粒径トナーが製造出来るために、深形トナーが得られる懸濁重合トナーと比較してクリーニング性に優れている。

【0006】しかし、乳化会合型重合法により製造されたトナーは、乳化重合で得られた低分子量成分及び高分子量成分を塩析／融着させてトナーを製造するので高分子量成分を含んだトナー粒子を形成出来るが、高分子量成分はトナー粒子表面には非常に微細な状態で存在することになり、前ホットオフセット性能を改良し、定着部材への巻き付きを防止するだけの機能を持たせることが困難であった。

【0007】すなわち、前ホットオフセット性能を改良するには、定着部材にトナー粒子が直接接触する構成の熱ロール定着方式では、トナー粒子の表面近傍に定着部材に対する接着性の低い素材、いわゆる高分子量成分を存在させ、定着部材への巻き付きを防止させることが好ましい。

【0008】従来の粉砕法により製造されたトナーは、例えば、高分子量成分を有する樹脂と低分子量成分を有する樹脂をブレンドし、熱をかけて溶融し、溶融物を粉碎して製造するので、トナー粒子表面に高分子量成分及び低分子量成分を共存させることが出来るため前ホットオフセット性能に関しては良好であった。

【0009】又、定着オフセットを防止するための手段として、トナー粒子中に離型剤を含有させても、従来公知の乳化会合型重合法により製造された重合トナーは、離型剤が当該重合トナー粒子中に均一に存在してしまい、前ホットオフセット性能を改良し、定着部材への巻き付きを十分に防止することが出来なかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、静電荷像現像用トナーに於いて、定着加熱部材に対する前ホットオフセット性能を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成することの出来るトナー及びその製造方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は下記構成を採ることによって達成される。

【0012】(1) 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピーク又はショ

(4)

ルダーを有する低分子量成分と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなり、且つ樹脂の酸価が5～50mg KOH/gであり、さらに離型剤の酸価が5～50mg KOH/gであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0013】(2) 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒子と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且ついずれかの樹脂粒子の酸価が5～50mg KOH/gであり、さらに酸価が5～50mg KOH/gである離型剤粒子を塩析／融着させて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0014】(3) 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなり、且つ樹脂の酸価(AVR)と離型剤の酸価(AVW)が下記式1を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0015】(式1) $5 \leq \text{AVW} / \text{AVR} \leq 1$

(4) 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒子と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且つ前記式1を満足する樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析／融着させて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0016】(5) 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子又は高分子量成分からなる少なくとも1成分中に酸成分を有しており、いずれかの成分の酸価が5～50mg KOH/gであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0017】(6) 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲に

6

ピーク又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒子と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且つ、該低分子量成分からなる樹脂粒子及び／又は高分子成分からなる樹脂粒子中に酸成分を有しており、いずれかの成分の酸価が5～50mg KOH/gである樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析／融着させて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0018】(7) 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体とを有する高分子量成分からなり、且つ、該低分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比をLCとし、該高分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比をHCとするとき、下記式2に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0019】

(式2) $2.0 \leq \text{LC} / \text{HC} \leq 0.1$

(8) 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分からなる樹脂粒子と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体とを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且つ、前記式2に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0020】(9) 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析／融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体とを有する高分子量成分からなり、且つ、該低分子量成分を構成する単量体の構成比と該高分子量成分を構成する単量体の構成比が下記式3、

50

4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像
検出用トナー。

【00211】

(式3) $1.5 \leq LA/HA \leq 0.5$

(式4) $1.5 \leq LB/HB \geq 0.5$

(式5) $1.5 \leq LC/HC \geq 0.5$

式3中のLAは低分子量成分を構成するスチレン系単
体のモル比を、HAは高分子量成分を構成するスチレン
系単体のモル比を示す。式4中のLBは低分子量成分
を構成する(メタ)アクリル酸エステル系単体のモル比
を、HBは高分子量成分を構成する(メタ)アクリル酸
エステル系単体のモル比を示す。式5中のLCは低分子
量成分を構成する酸基を有するビニル系単体のモル比
を、HCは高分子量成分を構成する酸基を有するビニル
系単体のモル比を示す。

【0022】(10) 少なくとも樹脂粒子及び青色粒子
子を塩析/融着させて得られる静電荷像検出用トナーの
製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測
定された分子量分布で1, 500~20, 000の範囲
にピーク又はショルダーを有するスチレン系単体、
(メタ)アクリル酸エステル系単体及び酸基を有するビ
ニル系単体を構成成分とする低分子量成分の樹脂粒子
と50, 000~500, 000の範囲にピーク又はショ
ルダーを有するスチレン系単体、(メタ)アクリル
酸エステル系単体及び酸基を有するビニル系単体を構
成成分とする高分子量成分の樹脂粒子であり、且つ、前
記式3、4、5に示す条件を満足することを特徴とする
静電荷像検出用トナーの製造方法。

【0023】上記構成により本発明の効果が得られる理
由については、下記の如く推定される。

【0024】塩析/融着させて得られるトナーの製造に
於いて、液相中における微粒子の分散安定性は、当該微
粒子表面に存在する酸性極性基に依存し、微粒子表面に
存在する酸性極性基が多い程液相中で良好な分散安定性
を有する。塩析/融着工程では、まず分散不安定な酸性
極性基を含まない又は酸性極性基の少ない微粒子が塩析
/融着され粒子が形成される。その後、分散安定な酸性
極性基を多量に含む微粒子が、分散不安定な酸性極性基
を含まない又は酸性極性基の少ない微粒子で形成された
粒子の表面に塩析/融着されるため、最終的には、得ら
れるトナー粒子の表面近傍に酸性極性基を多量に有する
樹脂成分及び離型剤成分が偏在することになるためと推
定される。

【0025】又、トナーを構成する樹脂が酸性極性基を
有する場合には、誘電率が高く、優れた帯電特性を有
し、且つ転写材との親和性も高くなるため、優れた低温
定着性を有するものとなる。

【0026】従って、樹脂の分子量分布、構成比、酸価
及び離型剤の酸価を本発明の構成のごとく最適化するこ
とにより、面ホットオフセット性能、帯電性低、低温定

着性能、耐久性能等に優れたトナーを得ることが出来
る。

【0027】以下に本発明の構成を具体的に説明する。

(樹脂及び離型剤の酸価) 本発明の請求項1、2のトナ
ーは、樹脂の酸価が5~50 mg KOH/gであり、離
型剤の酸価が5~50 mg KOH/gであることを特徴
とするものである。

【0028】本発明の請求項3、4のトナーは、樹脂の
酸価をAVRとし、離型剤の酸価をAVWとするとき、
前記式1に示す条件を満足することを特徴とするもので
ある。

【0029】本発明の請求項5、6のトナーは、樹脂の
低分子量及び/又は高分子量成分中に酸成分を有してお
り、いずれかの成分の酸価が5~50 mg KOH/gで
あることを特徴とするものである。

【0030】(酸価の測定法) 酸価とは、トナー1 g中
に存在する酸を中和するために必要な水酸化カリウムの
ミリグラム数を示し、いわゆる分子末端等に存在する酸
性極性基の量を示す。

【0031】この酸価は、JISのK0070に規定さ
れた方法にて測定することが出来る。本発明では測定用
溶剤としてトルエン/エタノール(2:1)の混合溶剤
を用いた。

【0032】(樹脂成分を構成する酸基を有するビニル
系単体のモル比) 本発明の請求項7、8のトナーは、
樹脂の低分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単
体のモル比と樹脂の低分子量成分を構成する酸基を有する
ビニル系単体のモル比が、前記式2に示す条件を満足
することを特徴とするものである。

【0033】(樹脂成分を構成する単体のモル比) 本
発明の請求項9、10のトナーは、低分子量成分を構成
する単体のモル比と高分子量成分を構成する単体の
モル比が前記式3、4、5に示す条件を満足することを
特徴とするものである。

【0034】(樹脂の分子量分布) 本発明の樹脂は、少
なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500
~20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する
低分子量成分と分子量分布で50, 000~500, 0
00の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成
分からなる。

【0035】分子量分布で1, 500~20, 000の
範囲にピーク又はショルダーを有することにより定着性
能及び融性酸価に対する力学的強度を向上させる。又、
分子量分布で50, 000~500, 000の範囲にピ
ーク又はショルダーを有することにより面ホットオフセ
ット性能を向上させる。

【0036】(樹脂の分子量測定) 本発明の樹脂の分子
量はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)
で測定する。

【0037】GPCによる樹脂の分子量測定溶液には、

テトラヘイドロフランを用いた。具体的測定は以下のよ
うにして行う。測定用樹脂1 mgに対してテトラハイド
ロフラン溶媒を1 mL加え、室温にてワグネツクスタ
ーラー等を用いて攪拌を行い、樹脂を十分に溶解し、ポ
アサイズ0.45~0.50 μ mのメンゾランポリアル
タードを通してGPC測定用試料を製作する。ついで、G
PCの測定カラムを40℃に加熱安定させた後、テトラ
ハイドロフランを毎分1 mLの速さで流し、1 mg/g
Lの濃度の測定試料を100 μ L注入して測定する。

【0038】測定カラムは、市販のポリスチレンジエ
ルカラムを組合せて使用することが好ましい。例えば、昭
和電工社製のShodex GPC KF-801、8
02、803、804、806、807の組合せや、東
ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、
G3000H、G4000H、G5000H、G600
0H、G7000H、TSK guard colum
nの組合せ等を用いることが出来る。又、検出器として
は、屈折率検出器(1R検出器)、あるいはUV検出器
を用いると良い。

【0039】本発明の樹脂の分子量はスチレン樹脂換算
分子量で表す。スチレン樹脂換算分子量はスチレン検量
線から求める。スチレン検量線は単分散ポリスチレン標
準樹脂を10点程度測定して作成すると良い。

【0040】(塩析/融着工程) 本発明のトナーは、少
なくとも樹脂粒子、着色粒子及び離型剤粒子を水系媒
体中で塩析/融着させて製造されるものである。

【0041】又樹脂粒子は、粒子径が質量平均径で20
~500 nmのものを使用するため、微小粒子が得られ
る乳化成重調整されることが好ましい。

【0042】上記塩析/融着とは、少なくとも樹脂粒
子、着色粒子及び離型剤粒子が分散された水中にアル
カリ金属塩やアルカリ土類金属塩等を有する塩析剤を臨
界線濃度以上で添加し、ついで樹脂粒子のガラス転移点
以上に加熱することによって塩析を進行させると同時に融着を
行う工程である。

【0043】この工程では、水に無限溶解する有機溶媒
を添加し、樹脂粒子のガラス転移点温度を実質的に下げ
ることによって融着を効果的に行う手法を使用しても良い。

【0044】本発明の製造方法では、樹脂粒子、着色剤
と粒子及び離型剤粒子の凝集一次粒子を形成した後に融着
させる方法とは異なり、塩析による粒子の形成と融着と
が同時に進行し、トナー粒子を調整出来るため、トナー
粒子の均一性が損なわれることが無く、帯電性の均一な
トナーを安定して得ることが出来るものと推定する。

【0045】ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及び
アルカリ土類金属塩のアルカリ金属原子としてはリチウ
ム、カリウム、ナトリウム等の金属原子が挙げられ、ア
ルカリ土類金属原子としてはマグネシウム、カルシウ
ム、ストロンチウム、バリウム等の金属原子が挙げられ
る。中でも好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシ

ウム、カルシウム、バリウム等の金属原子である。

【0046】又、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属
塩の塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、溴素
塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0047】更に、水に無限溶解する有機溶媒として
は、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、
2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリ
ン、2-アセトン等が挙げられるが、好ましくは炭素数3以
下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-
プロパノールのアルコールが、さらに好ましくは2-プロ
パノールが挙げられる。

【0048】本発明の塩析/融着を行う場合、塩析剤を
添加した後に放置する時間を出来るだけ短くすることが
好ましい。この理由は明確ではないが、塩析した後長時
間放置すると粒子の凝集状態が変動したり、粒径分布が
不安定になったり、融着させたトナーの表面性が変動し
たりする問題が発生する。

【0049】又、塩析剤を添加する温度としては少なく
とも樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが必要で
ある。この理由としては、塩析剤を添加する温度が樹脂
粒子のガラス転移温度以上であると樹脂粒子の塩析/融
着は速やかに進行するものの、粒径の制御を行うことが
困難となり、大粒径の粒子が発生したりする問題が発生
する。この添加温度の範囲としては、樹脂粒子のガラス
転移温度で10~45℃である。

【0050】又、本発明では、塩析剤を樹脂粒子のガラ
ス転移温度以下で加え、その後出来るだけ速やかに昇温
し、樹脂粒子のガラス転移温度以上に加熱する方法が好
ましい。

【0051】この昇温までの時間としては1時間未満が
好ましい。さらに、昇温は速やかに行う必要があり、昇
温速度としては0.25℃/分以上が好ましい。昇温速
度の上限としては特に明確ではないが、瞬時に昇温する
と塩析が急激に進行し、粒径制御が困難になるため、5
℃/分以下が好ましい。

【0052】(重合性単量体) 本発明を構成する樹脂粒
子は乳化成重により調整された樹脂粒子であることが好
ましい。この樹脂粒子を調整するための重合性単量体と
しては、ラジカル重合性単量体(1)を必須の構成成分
とし、必要に応じて架橋剤(2)を使用することが出来る
。又、以下に示す重合性単量体(1)を必須の構成成分
(3)を少なくとも1種類含有することが必要である。
さらに、塩基性基(4)を有するラジカル重合性単量体
を含有させてもよい。

【0053】(1) ラジカル重合性単量体
ラジカル重合性単量体成分としては、特に限定されるも
のではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いるこ
とが出来る。

【0054】例えば、芳香族系ビニル系単体、(メタ)

ロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-オメガプロピル
ブシロトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシ
シラン、γ-オレイルブシロトリエトキシシラン等が
挙げられる。

【0089】チタンカブリソゾル剤としては、例えば、
味の素社製の市販品アレンアクトTS、9S、38
S、41B、46B、55、138S、238S等、日
本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、
TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA-40
0、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、T
TOP等が挙げられる。

【0090】アルミニウムカブリソゾル剤としては、例え
ば、味の素社製のアレンアクトAL-M等が挙げられ
る。

【0091】これらの表面改質剤は着色剤100部に対
して0.01〜20部添加することが好ましく、さらに
好ましくは0.1〜5部である。

【0092】(離型剤) 本発明のトナーを構成する樹脂
を有する離型剤としては、例えば、酸変性処理された低
分子量ポリエチレン(数平均分子量＝1,000〜9,
000)、酸変性処理された低分子量ポリプロピレン
(数平均分子量＝1,000〜9,000)、酸化ワッ
クス等が挙げられる。

【0093】酸化ワックスとしては、例えば、サノール
ワックスのタイプA1、A2、A3、A14等が挙げら
れる。

【0094】又、離型剤はカルボキシル基を含むことが
好ましい。ここで、上記離型剤は、低分子量ポリエチレ
ン(数平均分子量＝1,500〜9,000)、低分子
量ポリプロピレン(数平均分子量＝1,500〜9,0
00)を併用することも出来る。

【0095】離型剤としては、水系媒体中に分散された状
態で用いられる。離型剤粒子の分散液は界面活性剤が溶
解されてなる水系媒体中に離型剤を添加し、加熱下に乳
化分散させ、アルカリを添加して水系イオン濃度を調節
することにより調整することが出来る。乳化分散する際
の加熱温度は、離型剤の軟化点以上することが好まし
い。

【0096】(添加剤) 本発明のトナーは、着色剤、離
型剤以外に種々の機能を付与することの出来る添加剤を
加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。

【0097】これらの添加剤は、樹脂粒子を乳化重合す
る段階で添加する方法、塩析/融着工程で樹脂粒子と着
色剤粒子及び離型剤粒子と同時に添加する方法、出来上
がったトナーに直接添加する方法等種々の方法で添加す
ることが出来る。好ましい方法としては、前記の樹脂粒
子を乳化重合する段階で添加剤を添加する方法、及び前
記の塩析/融着工程で樹脂粒子と着色剤粒子及び離型剤
粒子と同時に添加剤を添加しトナー中に包含させる方法

が挙げられる。

【0098】添加剤として使用する荷電制御剤は公知の
物で、且つ、水中に分散することが出来る物を使用する
ことが好ましい。具体的にはニグロシン系染料、ナフテ
ン酸又は高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、
第4級アモニウム塩化合物、アノ系金属錯体、サリチ
ル酸金属塩、あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0099】なお、荷電制御剤は、分散した状態で数
平均一次粒子径が10〜500nm程度のものが好まし
い。

【0100】(濾過、洗浄工程) 塩析/融着工程で得ら
れた水系媒体中のトナー粒子を濾過し、洗浄水で洗浄を
行い、トナー粒子に付着している界面活性剤や塩析剤等
の不純物を除去する。この工程で使用する濾過、洗浄機
は特に限定されないが、例えば遠心分離機、スラッチエ、
フイアルタープレス等が使われる。

【0101】(乾燥工程) 濾過、洗浄後のトナー粒子は
乾燥される。この工程に使用する乾燥機は特に限定され
ないが、例えば、スレーブドライヤー、減圧乾燥機、真
空乾燥機、静置式棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層式
乾燥機、回転式乾燥機、投仲式乾燥機等が使われる。乾
燥後のトナー100部中の水分量は5部以下が好ましい
が、2部以下にすることがさらに好ましい。

【0102】(解砕工程) 本工程は特に必要ない場合も
あるが、トナー粒子が乾燥後に弱い塊集状態になる場合
もあるので、その際には例えば、ジェットミル、ベンジ
エルミキサー、コーヒーミル等の解砕装置を使用しトナ
ー粒子の凝集を解砕してもよい。

【0103】(トナー化工程) トナー化工程は上記で得
られたトナー粒子をそのまま使用しても良いが、例えば
流動性、帯電性、クレンジング性の改良を行うことを目
的として、後記の外添加剤を添加しても良い。

【0104】外添加剤を添加する設備としては、特に限定
されないが、例えば、タービュラミキサー、ヘンシェ
ルミキサー、ナクアミキサー、V型混合機等の公知の
混合機を使用することが出来る。

【0105】又、本発明のトナーは磁性あるいは非磁性
一成分として単独で使用しても良く、キャリア等の磁性
粒子と混合して二成分現像剤として使用しても良い。

【0106】(外添加剤) 外添加剤としては特に限定され
るものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤
を使用することが出来る。

【0107】無機微粒子としては、従来公知の物を使用
することが出来る。具体的にはシリカ、チタン、アルミ
ナ等の微粒子が好ましく、疎水性のシリカ微粒子がさら
に好ましい。

【0108】シリカ微粒子としては、例えば、日本ア
エゾ社製の市販品R-805、R-809、R-81
2、R-972、R-974、R-976、ヘキスト社
製の市販品HVK-2150、H-200、キャボット

社製の市販品TS-530、TS-610、TS-72
0、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0109】チタン微粒子としては、例えば、日本ア
エゾ社製の市販品T-604、T-805、テカ社
製の市販品MT-100B、MT-100S、MT-5
00BS、MT-600、MT-600SS、JA-
1、富士チタン社製の市販品TA-300S1、TA-
500、TAF-130、TAF-510、TAF-5
10T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、
IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0110】アルミニウム微粒子としては、例えば、日本ア
エゾ社製の市販品RFY-C、C-604、石原産
業社製の市販品TTO-55等を挙げることが出来る。

【0111】有機微粒子としては、数平均一次粒子径が
10〜2000nm程度の球形の有機微粒子を使用する
ことが好ましい。具体的な例としてはスチレンやメチル
メタクリレート等の単独重合体やこれらの共重合体等
が挙げられる。

【0112】滑剤としては、例えば、高級脂肪酸の金属
塩を使用することが好ましい。具体的な例としてはステ
アリル酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カ
ルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マガン、鉄、
銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マ
グネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カ
ルシウム等の塩等が挙げられる。

【0113】これらの外添加剤の添加量は、トナー100
部に対して0.1〜5部程度が好ましい。

【0114】

【実施例】 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説
明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるもの
ではない。

【0115】(着色剤粒子分散液の作製) 内容積20L
の樹脂容器に、アデカコープALS-90(旭電化社製n
ードンル硫黄ナトリウム)を0.90kgと純水1

離型剤粒子分散液番号	樹脂	数平均一次粒径 (nm)
離型剤粒子分散液1	4.2	3,000
離型剤粒子分散液2	7.3	3,000
離型剤粒子分散液3	15.3	3,000
離型剤粒子分散液4	25.4	3,000
離型剤粒子分散液5	47.2	3,000
離型剤粒子分散液6	55.7	3,000

【0122】(低分子量樹脂粒子分散液の作製) 10L
スチレンポットに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナト
リウム(関東化学社製)56gを入れ、イオン交換水
4.0Lを加え、室温下撹拌溶解する。これを、「ア
ニオン界面活性剤溶液A」とした。

【0123】10Lスチレンポットに、ニエコール
565C(日本乳化社製)15gを入れ、イオン交換
水4.0Lを加え、室温下撹拌溶解する。これを、「ノ
ニオン界面活性剤溶液B」とした。

*0.0Lを入れ撹拌溶解する。この溶液に、撹拌下、リ
ーガル380R(キャボット社製カーボナツク)
1.20kgを徐々に加え、添加後1時間よく撹拌す
る。ついで、サンブラインダー(媒体型分機)を用
いて、18時間連続分散する。

【0116】分散後、大塚電子社製の電気泳動光散乱光
度計ELS-800を用いて、上記分散液の粒径を測定
した結果、粒径は質量平均径で118nmであった。
又、静置乾燥による質量法で測定した上記分散液の固形
分濃度は16.5質量%であった。この分散液を「着色
剤分散液1」とした。

【0117】(離型剤粒子分散液の作製) 酸変性低分子
量ポリプロピレン(樹脂＝4.2、数平均分子量＝3,
000)1.05kgを、界面活性剤(ノニルフェノキ
シエタール)の水溶液2.45kgに添加し、水酸化
カリウムを用いてpHを9に調整する。

【0118】この系を、加圧下において前記酸変性低分
子量ポリプロピレンの軟化点以上の温度に昇温して、当
該酸変性低分子量ポリプロピレンの乳化分散処理を行う
ことにより、固形分30質量%の離型剤粒子の分散液を
作製する。この分散液を「離型剤粒子分散液1」とし
た。

【0119】得られた「離型剤粒子分散液1」中におけ
る離型剤粒子の平均粒径を、大塚電子社製の電気泳動光
散乱光度計ELS-800を用いて測定したところ、数
平均一次粒径は122nmであった。

【0120】又、樹脂の異なる酸変性低分子量ポリ
プロピレンを用いた他は同様にして乳化分散処理を行い、
「離型剤粒子分散液2〜6」を作製した。作製した離型
剤粒子分散液中の離型剤粒子の樹脂、数平均分子量、数
平均一次粒径を表1に示す。

【表1】

【0124】20Lポローポットに、通融酸カリウム
(関東化学社製)226.5gを入れ、イオン交換水1
2.0Lを加え、室温下撹拌溶解する。これを、「開始
剤溶液C」とした。
【0125】温度センサー、冷却管、密塞導入装置を付
けた100Lのガラスライニンゴ反応釜に、「ア
ニオン界面活性剤溶液A」と「ノニオン界面活性剤溶液B」と
水4.0Lを加え、撹拌を開始する。ついで、イオン交換水4.4
0Lを加える。

19

(11)

20

【0126】 19 ついで、加熱を開始し、液温度が75℃になつたところで、「開始剤溶液C」を添加する。その後、液温度を75℃±1℃に制御しながら、ステレン15、10k ϵ 、アクリル酸n-ブチル0、80k ϵ 、メタクリル酸96 ϵ 及び1-ドデシルメルカプタン554、1 ϵ を投入する。

【0127】 さらに、液温度を78℃±1℃に上げて、7時間加熱撹拌を行う。その後、液温度を40℃以下に冷却し撹拌を停止する。この液をボールミルターで濾過し、「低分子量樹脂粒子分散液1」を作製した。この分散液を「ラテックス1」とした。

【0128】 「ラテックス1」を一部分取り、分散液中の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、質量平均粒径を測定したところ、酸価=3、6、GPC*質量平均粒径を測定したところ、酸価=3、6、GPC*
【表2】

ラテックス番号	使用量			
	ステレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)	メタクリル酸 (g)	1-ドデシルメルカプタン (g)
ラテックス1	15.10	0.80	96	226.5
ラテックス2	14.30	1.60	96	224.4
ラテックス3	12.16	2.40	1440	226.3
ラテックス4	12.70	3.20	96	220.1
ラテックス5	12.64	3.20	160	223.2
ラテックス6	11.68	3.20	1120	220.3
ラテックス7	11.84	4.00	160	218.2
ラテックス8	10.56	4.00	1440	222.6
ラテックス9	6.24	8.00	1760	212.3

【0131】

※ ※ 【表3】

ラテックス番号	樹脂粒子物性		
	酸価 (mgKOH/g)	GPCによる ピーク位置	平均粒径 (nm)
ラテックス1	3.6	10.200	123
ラテックス2	3.8	11.400	118
ラテックス3	58.6	10.400	125
ラテックス4	3.9	12.800	119
ラテックス5	6.5	11.500	122
ラテックス6	45.5	11.900	120
ラテックス7	6.4	12.400	123
ラテックス8	58.7	11.800	117
ラテックス9	71.7	13.900	121

【0132】 (高分子量樹脂粒子分散液の作製) 新たな10Lステンレスボットに、パデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (関東化学社製) 56 ϵ を入れ、イオン交換純水4、0Lを加え、室温下溶解する。これを、「アニオン界面活性剤溶液D」とした。

【0133】 10Lステンレスボットに、ニエーコール565C (日本乳化剤社製) 15 ϵ を入れ、イオン交換純水4、0Lを加え、室温下溶解する。これを、「アニオン界面活性剤溶液E」とした。

【0134】 20Lホローボットに、過硫酸カリウム (関東化学社製) 207、0 ϵ を入れ、イオン交換水12、0Lを加え、室温下溶解する。これを、「開始剤溶

*ピーク位置=10、200、質量平均粒径=123nmであった。

【0129】 上記反応において、ステレン、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸、過硫酸カリウム及び1-ドデシルメルカプタンの使用量を変更した以外は同様にして、酸価の異なる低分子量樹脂粒子を含有する「低分子量樹脂粒子分散液2〜9」を作製した。この低分子量樹脂粒子分散液を「ラテックス2〜9」とした。「ラテックス2〜9」についても上記同様に分散液中の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、質量平均粒径を測定した。これらについて、表2、3にまとめて示す。

【0130】
【表2】

21

(12)

22

入する。
【0137】 その後、液温度を72℃±2℃に制御して、6時間加熱を行う。さらに、液温度を78℃±2℃に上げて、13時間加熱を行う。

【0138】 その後、液温度を40℃以下に冷却しを停止する。この溶液をボールミルターで濾過し、「高分子量樹脂粒子分散液10」を作製する。この分散液を「ラテックス10」とした。

【0139】 「ラテックス10」を一部分取り、分散液中の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、質量平均粒径を測定したところ、酸価=3、8、GPCピーク位置=254、700、質量平均粒径=116nmであった。

* 【0140】 上記反応において、ステレン、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸、過硫酸カリウム、1-ドデシルメルカプタンの使用量を変更した以外は同様にして、酸価の異なる高分子量樹脂粒子を含有する「高分子量樹脂分散液11〜19」を作製した。この分散液を「ラテックス11〜19」とした。
【0141】 「ラテックス11〜19」についても上記同様に分散液中の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、質量平均粒径を測定した。これらについて、表4、5にまとめて示す。
【0142】
【表4】

ラテックス番号	使用量			
	ステレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)	メタクリル酸 (g)	1-ドデシルメルカプタン (g)
ラテックス10	15.10	0.80	96	207.0
ラテックス11	13.50	2.40	96	9.26
ラテックス12	12.48	2.40	1120	203.1
ラテックス13	12.70	3.20	96	205.9
ラテックス14	12.64	3.20	160	201.1
ラテックス15	12.16	3.20	160	201.3
ラテックス16	11.68	3.20	640	202.5
ラテックス17	11.36	3.20	1120	203.9
ラテックス18	11.84	4.00	1440	204.8
ラテックス19	9.44	4.80	160	199.3
			1760	201.8

【0143】

※ ※ 【表5】

ラテックス番号	樹脂粒子物性		
	酸価 (mgKOH/g)	GPCによる ピーク位置	平均粒径 (nm)
ラテックス10	3.8	254.700	116
ラテックス11	3.8	239.700	115
ラテックス12	44.3	252.800	118
ラテックス13	3.7	227.400	113
ラテックス14	6.3	246.300	117
ラテックス15	26.1	266.900	115
ラテックス16	44.6	284.400	112
ラテックス17	57.7	242.900	119
ラテックス18	6.2	228.600	116
ラテックス19	70.2	245.500	113

【0144】 (塩析剤溶液の作製) 35Lステンレスボットに塩析剤としての塩化ナトリウム (和光純薬社製) 5、36k ϵ とイオン交換水20、0Lを入れ、溶解する。これを、「塩化ナトリウム溶液G」とした。

【0145】 (樹脂粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子の塩析/離着) 温度センサー、冷却管、窒素導入装置、撹拌パツフルを付けた100Lのステンレス反応釜 (翼はアノールプラター翼) に、「アニオン界面活性剤溶液D」と「アニオン界面活性剤溶液E」とを入れ、溶液の撹拌を開始する。ついで、イオン交換水44、0Lを投入する。

【0136】 ついで、溶液の加熱を開始し、液温度が70℃になったところで、「開始剤溶液F」を添加する。その後、ステレン15、10k ϵ 、アクリル酸n-ブチル0、80k ϵ 、メタクリル酸96 ϵ 及び1-ドデシルメルカプタン9、26 ϵ をあらかじめ混合した溶液を投

0、0Lを入れ撹拌する。ついで、40℃に加熱し、「塩化ナトリウム溶液G」を25k ϵ 、イソプロパノール (関東化学社製) 6、00k ϵ をこの順に添加する。その後、10分間放置した後、昇温を開始し、液温度85℃まで60分かけて昇温する。液温度85℃±2℃に制御して、6時間加熱し、塩析/離着させた。

【0146】 その後、液温度を40℃以下に冷却し撹拌を停止する。ついで、目開き45 μ mの篩いで濾過し、「合溶液」を得た。

【0147】 (合溶液の洗浄、乾燥) ついで、スッチェエを用いて、「合溶液」より「ラエツトクーキ状の非球形粒子」を濾取した。その後、イオン交換水により洗

23

(13)

淨した。
【0148】上記で洗浄を完了した「クエントナーキ状の非球形粒子」を、スツチエより取り出し、全紙ベツト5枚に、細かく砕きながら広げる。クラフト紙で覆いをかけた後、40℃の送風乾燥機で100時間乾燥した。

【0149】乾燥を完了した「ブロック状の非球形粒子」を、ベンジエル粉砕器で解砕し「非球形粒子」を得た。

【0150】（トナーの作製）上記「非球形粒子」100部に對し疎水性シリカ（一次数平均粒子径＝1.2nm）0.8部を添加して「トナー1」を作製した。

【0151】前記、（樹脂粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子の塩析／脱着工程）において、低分子量樹脂粒子を＊

24

＊含有するラテックスと高分子量樹脂粒子を含有するラテックスと離型剤粒子分散液の組み合わせを変えた以外は同様に、トナー2～20」を作製した。このラテックス及び離型剤粒子分散液の組み合わせを表6に示す。

【0152】又、表7には樹脂の酸価（AVR）、離型剤の酸価（AVW）、離型剤の酸価と樹脂の酸価の比（AVW/AVR）、酸基を有するビニル系単量体のモル比（LC/HC）、スチレン系単量体のモル比（LA/H/A）、（メタ）アクリル酸エステル単量体のモル比（LB/H/B）をあわせて示した。

【0153】
【表6】

トナー番号	低分子量成分		高分子量成分		樹脂酸価 AVR	離型剤粒子 分散液番号
	ラテックス番号	酸価	ラテックス番号	酸価		
トナー1	5	6.5	14	6.3	6.5	1
トナー2	5	6.5	14	6.3	6.5	2
トナー3	5	6.5	14	6.3	6.5	5
トナー4	5	6.5	14	6.3	6.5	6
トナー5	6	45.5	16	44.6	45.3	5
トナー6	4	3.9	14	6.3	4.4	2
トナー7	4	3.9	16	44.6	12.0	2
トナー8	4	3.9	16	44.6	12.0	5
トナー9	8	58.7	12	44.3	55.8	5
トナー10	7	6.4	11	3.6	5.9	4
トナー11	5	6.5	13	3.7	5.9	5
トナー12	5	6.5	17	57.7	16.7	2
トナー13	5	6.5	17	57.7	16.7	5
トナー14	5	6.5	17	57.7	16.7	6
トナー15	4	3.9	13	3.7	3.9	4
トナー16	2	3.8	18	6.2	4.3	3
トナー17	1	3.6	19	70.2	16.9	4
トナー18	3	58.6	15	26.1	52.1	4
トナー19	1	3.6	19	70.2	16.9	1
トナー20	9	71.7	10	3.8	58.1	4

【0154】

【表7】

25

(14)

トナー番号	離型剤粒子 酸価 AVW	AVW/AVR	LC/HC	LA/HA	LB/HB
トナー1	4.2	0.7	1.00	1.00	1.00
トナー2	7.3	1.1	1.00	1.00	1.00
トナー3	47.2	7.3	1.00	1.00	1.00
トナー4	55.7	8.6	1.00	1.00	1.00
トナー5	47.2	1.0	1.00	1.00	1.00
トナー6	7.3	1.7	0.60	1.01	1.00
トナー7	7.3	0.6	0.09	1.00	1.00
トナー8	47.2	3.9	0.09	1.00	1.00
トナー9	47.2	0.8	1.30	0.96	1.69
トナー10	25.4	4.3	1.69	0.99	1.70
トナー11	47.2	8.0	1.67	0.99	0.99
トナー12	7.3	0.4	0.11	1.13	1.01
トナー13	47.2	2.8	0.11	1.13	1.01
トナー14	55.7	3.3	0.11	1.13	1.01
トナー15	25.4	6.6	1.00	1.00	1.00
トナー16	15.3	3.6	0.59	1.17	0.39
トナー17	25.4	1.5	0.05	1.56	0.16
トナー18	25.4	0.5	2.21	0.98	0.14
トナー19	4.2	0.2	0.05	1.56	0.16
トナー20	25.4	0.4	19.59	0.44	10.66

26

【0155】（現像剤の作製）「トナー1～20」とスチレンアクリル樹脂を被覆した体積平均粒径が4.4μmのフエライトキヤリアとを混合し、フエライトキヤリア100部に対してトナーが9部になるように「現像剤1～20」を調製し、印字評価用に使用した。

＊

【0156】（評価）このようにして得た「現像剤1～20」をニカ株式会社製デジタル複写機Konica7060改造機に装着し評価した。評価条件は下記に示す条件である。

【0157】

- （現像条件）
 - ・感光体
 - ・積層型有機感光体
 - ・DCバイアス
 - ・Dsd（感光体と現像スリープ間距離）：600μm
 - ・Dsd（感光体と現像スリープ間距離）：600μm
 - ・現像剤層
 - ・規制
 - ・現像剤層厚
 - ・現像スリープ径
 - ・40mm
 - ・700μm
 - ・磁性H-Cut方式
 - ・40mm

（クリーニン条件）クリーニングのためにゴム硬度JISA70°、反発弾性25、厚さ2mm、自由長9mmのポリウレタン製弾性ゴムブレードを当接角20°で感光体の回転に対してカOUNTER方向に、重り荷重方式で押圧力が1cm当たり20gになるよう当接した。

【0158】（定着条件）定着装置は、圧接方式の加熱定着装置を採用した。定着装置の構成及び定着条件は下記のとおりである。

【0159】定着上ローラーはポリウレタンエチレン-ポリオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）で表面を被覆した直径30mmφで全幅が310mmのヒーターを中央部に内蔵した円柱状の厚み2mmのアルミ合金からなる。定着下ローラーはポリウレタンエチレン-ポリオロアルキルエーテル共重合体（PFA）で表面を被覆したスポンジ状シリコンゴム（アスカーC硬度＝48：厚み8mm）で構成された直径40mmφの金属心棒を有するローラーからなる。ニップ圧

60

【0162】又、温度＝24℃、相対湿度＝60%RH

は1cm²当たり1.1Kg（総荷重＝19.4N）でニップ幅は5.8mmとした。

【0160】なお、定着装置のクリーニン機構としてポリジフェニルシリコン（20℃の粘度が10,000cPのもの）を含浸したウエツ方式の供給方式を使用した。定着の温度は上ローラーの表面温度で制御し、175℃の設定温度とした。なお、シリコンオイルの塗布量は、1cm²当たり0.8μgとした。

【0161】上記条件にて、温度＝30℃、相対湿度＝80%RHの環境において、画素率が100%の画像（画素率が7%の文字画像、人物顔写真、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像を）をA4で1枚間欠モードにて50,000枚にわたる画像形成を行い、1枚目に形成された画像と、50,000枚目に形成された画像の画像濃度及びカナリを測定し、帯電量の安定性を評価した。

27

の環境において、定着率及び定着オフセットの評価を行った。

【01663】評価方法を下記に、評価結果を表8に示す。

（評価方法）

（1）画像濃度：20mm×20mmのベタ黒画像部について、マクス反射濃度計「RD-918」を用いて白地部に対する相対画像濃度を測定した。

【01664】濃度変化が0.10以内であれば画質変化は少なく帯電量は安定しているといえる。

【01665】（2）カブリ濃度：印字されていない白紙について、マクス反射濃度計「RD-918」を用いて20ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均し、白紙濃度とする。次に評価形成画像の白地部分について、同様に20ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均し、この平均濃度から白紙濃度を引いた値をカブリ濃度として評価した。

【01666】カブリ濃度が0.010以下であれば、カブリは実用的に問題ないといえる。

（3）定着率：定着画像のバッチ部についてマクス反射濃度計「RD-918」により画像濃度を測定する。

画像濃度は、白紙に対する相対濃度とし、濃度1.00±0.05のバッチ部を測定部として選定する。この測定部を、平線りの晒し木綿を用いて、1cm²当たり228の荷重にて14回擦る。擦り後に測定部の画像濃度を測定し、擦り前後の濃度比を定着率とした。

(15)

*【01677】定着率は80%以上であれば実用上問題ない程度といえる。

（4）定着オフセット評価：搬送方向に対して垂直方向に5mm幅のベタ帯状画像を有するA4画像を送りて10,000枚搬送定着した後、搬送方向に対して垂直に20mm幅のハーフトーン画像を有するA4画像を送りて10,000枚連続して搬送し、いったん休止する。一晩機械を停止した後、再度機械を立ち上げ、最初の一枚目に発生する定着オフセット現象による画像上の汚れの有無及びベットの汚れの状態で下記評価基準で目視評価した。評価ランクを下記に示す。

【0168】・評価ランク

ランクA：画像上に汚れの発生は無く、ベツドも殆ど汚れが無い

ランクB：画像上に汚れは発生していないが、ベツドに汚れが蓄積している

ランクC：画像上に極微細な汚れが発生（実用上問題無し）

ランクD：画像上に軽微な汚れが発生（実用上若干問題有り）

ランクE：画像上に汚れがあり、実用に適さない

画像濃度、カブリ、定着率、定着オフセットの評価結果を表8に示す。

【0169】

【表8】

(16)

フロントページの続き

(72)発明者 河野 誠式
東京都八王子市石川町2970番地
株式会社

Fターム(参考) 2H05 AA01 AB03 CA04 CA13
DA06 DA10 EA06 EA07 EA10

実施例番号	トナー番号	1枚目		50,000枚目		定着率 (%)	定着オフセット 評価ランク
		画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ		
実施例1	トナー1	1.39	0.000	1.37	0.003	91	B
実施例2	トナー2	1.40	0.000	1.38	0.003	90	B
実施例3	トナー3	1.40	0.000	1.39	0.004	89	A
実施例4	トナー4	1.39	0.000	1.37	0.006	89	A
実施例5	トナー5	1.39	0.000	1.35	0.005	94	A
実施例6	トナー6	1.40	0.000	1.35	0.006	87	A
実施例7	トナー7	1.39	0.000	1.35	0.006	88	B
実施例8	トナー8	1.40	0.000	1.36	0.005	87	A
実施例9	トナー9	1.40	0.000	1.34	0.005	92	C
実施例10	トナー10	1.39	0.000	1.36	0.005	93	B
実施例11	トナー11	1.40	0.000	1.36	0.005	91	B
実施例12	トナー12	1.39	0.000	1.35	0.005	84	B
実施例13	トナー13	1.40	0.000	1.36	0.005	86	A
実施例14	トナー14	1.40	0.000	1.35	0.006	85	A
実施例15	トナー15	1.40	0.000	1.36	0.007	83	A
実施例16	トナー16	1.39	0.000	1.36	0.006	84	A
実施例17	トナー17	1.40	0.000	1.35	0.007	82	B
比較例1	トナー18	1.39	0.000	1.23	0.014	73	D
比較例2	トナー19	1.39	0.000	1.25	0.013	67	D
比較例3	トナー20	1.40	0.000	1.23	0.015	70	E

【01701】

【発明の効果】本発明によるトナー及びその製造方法は、静電荷画像現像用トナーに於いて、加熱部材に対する

耐ホットオフセット性を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成出来る優れた効果を有する。